



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number **09066570 A**(43) Date of publication of application: **11 . 03 . 97**

(51) Int. Cl

B29D 31/00
B29C 35/02
B29C 39/10
B29C 65/52
C08J 7/00
C08J 7/00
C08L 27/12
C08L 27/18
// B29K 27:12
B29K 83:00
B29L 31:32

(21) Application number: **07224269**(22) Date of filing: **31 . 08 . 95**(71) Applicant: **NIPPON VALQUA IND LTD**(72) Inventor: **KOBAYASHI YASUAKI
TAKAZAWA MASAHIRO
HASEGAWA MASARU
TAKAHASHI SHINJI
SAMURA YOSHITAKA****(54) FLUORORESIN MOLDING, ROLL AND
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to form a molding a film, a sheet or a tube having excellent frictional characteristics, conveyability while holding the nonstickiness of fluororesin by composing it of fluororesin composition containing specific wt.% of heat fusion fluororesin and fluororubber elastomer.

SOLUTION: The molding is formed of heat fusion fluororesin or preferably PFA (tetrafluoroethylene-fluoroalkylvinyl ether copolymer

resin) and fluoroelastomer or preferably fluororubber thermoplastic elastomer, and the molding is formed of fluororesin composition that the elastomer is present in the quantity of 1 to 60wt.% in total 100wt.% of the heat fusion fluororesin and fluororubber elastomer. Accordingly, the fluororesin tube of the fluororesin composition is used as the surface material of the roll having excellent non-stickiness, heat resistance, wear resistance of the original characteristics of the heat fusion fluororesin, excellent frictional characteristics and excellent conveyability.

COPYRIGHT: (C)1997 JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-66570

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 D 31/00		7726-4 F	B 29 D 31/00	
B 29 C 35/02		7639-4 F	B 29 C 35/02	
39/10		7726-4 F	39/10	
65/52		7639-4 F	65/52	
C 08 J 7/00	C E W		C 08 J 7/00	C E W A
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-224269

(71)出願人 000229564

日本バルカ一工業株式会社

(22)出願日 平成7年(1995)8月31日

東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

(72)発明者 小林安明

神奈川県厚木市棚沢232-1 日本バルカ一工業株式会社内

(72)発明者 高澤政博

神奈川県厚木市棚沢232-1 日本バルカ一工業株式会社内

(72)発明者 長谷川賢

神奈川県厚木市棚沢232-1 日本バルカ一工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂系成形体、ロールおよびこれらの製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 熱溶融性フッ素樹脂と、フッ素ゴム系エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1~60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなることを特徴とするフッ素樹脂系フィルム、シート、チューブ等の成形体。芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されており、該フッ素樹脂系表面層が、上記フッ素樹脂系チューブにて形成されたフッ素樹脂系ロール。

【効果】 このフッ素樹脂系チューブは、フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性にも優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱溶融性フッ素樹脂と、フッ素ゴム系エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなることを特徴とするフッ素樹脂系成形体。

【請求項2】熱溶融性フッ素樹脂がPFAであることを特徴とする請求項1に記載のフッ素樹脂系成形体。

【請求項3】フッ素ゴム系エラストマーが熱可塑性であることを特徴とする請求項1または2に記載のフッ素樹脂系成形体。

【請求項4】上記フッ素樹脂系成形体の形状が、フィルム、シート、チューブの何れかであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のフッ素樹脂系成形体。

【請求項5】芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されており、該フッ素樹脂系表面層が、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなることを特徴とするフッ素樹脂系ロール。

【請求項6】熱溶融性フッ素樹脂がPFAであることを特徴とする請求項5に記載のフッ素樹脂系ロール。

【請求項7】フッ素ゴム系エラストマーが熱可塑性であることを特徴とする請求項5または6に記載のフッ素樹脂系ロール。

【請求項8】前記ゴム層がシリコーン系ゴムにて形成されていることを特徴とする請求項5～7の何れかに記載のフッ素樹脂系ロール。

【請求項9】芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されたフッ素樹脂系ロールを製造するに際して、芯材の表面にゴム層を形成した後、このゴム層の表面に接着剤層を設け、

次いで、この接着剤層の表面を、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなり、内周面が表面処理されたフッ素樹脂系チューブにて被覆することを特徴とするフッ素樹脂系ロールの製造方法。

【請求項10】熱溶融性フッ素樹脂がPFAであることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】フッ素ゴム系エラストマーが熱可塑性であることを特徴とする請求項9または10に記載の方法。

【請求項12】フッ素樹脂系チューブの内周面が、NH

Na液(A)、または金属ナトリウムをナフタリンのテトラヒドロフラン溶液に加えてできる錯化合物溶液(B)で表面処理されることを特徴とする請求項9～11の何れかに記載の方法。

【請求項13】フッ素樹脂系チューブの内周面を紫外線(UV)処理することを特徴とする請求項9～12の何れかに記載の方法。

【請求項14】芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されたフッ素樹脂系ロールを製造するに際して、

円柱状空間を有する金型に、金型内径よりやや小さい径を有するチューブであって、該チューブ内面に表面接着処理が施されており、該チューブは、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなるフッ素樹脂系チューブを挿入するとともにチューブ内にロール芯体を挿入し、

次いでチューブとロール芯体との間にゴムを注入充填した後硬化させることを特徴とするフッ素樹脂系ロールの製造方法。

【請求項15】熱溶融性フッ素樹脂がPFAであることを特徴とする請求項14に記載の方法。

【請求項16】フッ素ゴム系エラストマーが熱可塑性であることを特徴とする請求項14または15に記載の方法。

【請求項17】フッ素樹脂系チューブの内周面が、NH₃Na液(A)、または金属ナトリウムをナフタリンのテトラヒドロフラン溶液に加えてできる錯化合物溶液(B)で表面処理されることを特徴とする請求項14～16の何れかに記載の方法。

【請求項18】フッ素樹脂系チューブの内周面を紫外線(UV)処理することを特徴とする請求項14～17の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、フッ素樹脂系フィルム、シート、チューブ等のフッ素樹脂系成形体及びロールに関し、さらに詳しくは、フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性にも優れたフッ素樹脂系フィルム、シート、チューブ等の成形体およびロールに関する。

【0002】また本発明は、上記のようなフッ素樹脂系成形体およびロールの製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】搬送用ロール、特に複写機(PPC)に使用される加熱ロールには、従来より耐熱性、トナーの離型性、紙に対する耐摩耗性が求められてきた。

【0004】特に、電子写真方式のPPC、LBP、F

AX等における画像定着装置では、コピー紙上に転写されたトナーは、定着部にて加熱定着されるが、このトナーの加熱定着は、加熱ロールと加圧定着ロールとの間にコピー紙を通過させることによって行われている。

【0005】そして、加熱ロールでは、トナーを溶融させる際に、150℃～200℃の高温となるために、上記加熱ロールと加圧定着ロールの表面は、高温に耐えることが必要であり、また溶融したトナーが付着することのないように離型性を有することが必要であり、そのためにはフッ素樹脂でコーティングされたロールが使用されていた。

【0006】このような加熱ロールとしては、例えば、特公平1-24311号公報（特開昭57-89785号公報）に示されるように、金属ローラの外面に、フッ素ゴムまたはシリコーンゴムからなる弹性体層と、さらこの弹性体層の上にフッ素樹脂分散液を塗布、焼成することにより、0.1～50μmの厚さにフッ素樹脂を被覆したことを特徴とするトナー像を溶融定着させるための定着ローラ（加熱ロール）が挙げられる。この公報では、定着ローラ表面を構成するフッ素樹脂としては、四フッ化エチレン（PTFE）、四フッ化エチレン-バーフロロアルコキシエチレン共重合体（PFA）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂（FEP）が挙げられている。

【0007】しかしながら、この定着ローラ（または加熱ロール）では、その表面がPFA等のフッ素樹脂から形成されているため、離型特性には優れるものの、コピー紙の送り特性の点においては、PFA等のフッ素樹脂では滑りやすく、ロール間へのコピー紙等の食い込み性に劣るという問題点があった。

【0008】このため、溶融したトナーの離型性のみならず、特に紙送り特性が改善されるなどロールの摩擦特性の向上も強く望まれていた。本発明者らはこのような問題点を解決すべく、鋭意研究したところ、加熱ロール等の表面を、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含有し、しかも該フッ素ゴム系エラストマーが特定の量で含まれているフッ素樹脂系組成物からなるフッ素樹脂系チューブにて被覆してなるフッ素樹脂系ロールでは、熱溶融性フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性が保持され、しかも摩擦特性にも優れることなどを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、熱溶融性フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性にも優れており、ロールの表面材などとして好適に用いられ搬送性に優れるようなフッ素樹脂系フィルム、シート、チューブ等の成形体を提供することを目的としている。

【0010】また本発明は、上記のようなフッ素樹脂系フィルム、シート、あるいはチューブ等の成形体にて表面が被覆され、搬送性に優れたフッ素樹脂系ロールを提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係るフッ素樹脂系成形体は、熱溶融性フッ素樹脂好ましくはPFAと、フッ素ゴム系エラストマー好ましくはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融

10 性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなることを特徴としている。このような成形体としては、フィルム、シート、チューブ等が挙げられる。

【0012】本発明に係るフッ素樹脂系ロールは、芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されており、該フッ素樹脂系表面層が、熱溶融性フッ素樹脂好ましくはPFAと、フッ素ゴム系エラストマー好ましくはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなることを特徴としている。

【0013】本発明のフッ素樹脂系ロールは、前記ゴム層がフッ素系ゴムあるいはシリコーン系ゴムにて形成されていることが好ましい。本発明に係る第1のフッ素樹脂系ロールの製造方法では、芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されたフッ素樹脂系ロールを製造するに際して、芯材の外周面にゴム層を形成した後、このゴム層の表面に接着剤層を設け、次いで、この接着剤層の表面を、下記のようなフッ素樹脂系チューブにて被覆することを特徴としている。

【0014】このフッ素樹脂系チューブは、熱溶融性フッ素樹脂好ましくはPFAと、フッ素ゴム系エラストマー好ましくはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1～60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなり、そのチューブ内周面は好ましくは表面処理される。この表面処理手段としては、好ましくはNH₃Na液(A)、または金属ナトリウムをナフタリンのテトラヒドロフラン溶液に加えてできる錯化合物溶液(B)、コロナ放電、プラズマ、または紫外線(UV)照射などによる方法が採用される。

【0015】本発明に係る第2のフッ素樹脂系ロールの製造方法では、芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されたフッ素樹脂系ロールを製造するに際して、円柱状空間を有する金型に、金型内径よりやや小さい径を有するチューブであ

って、該チューブ内面に表面接着処理が施されており、該チューブは、熱溶融性フッ素樹脂好ましくはPFAと、フッ素ゴム系エラストマー好ましくはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1~60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなるフッ素樹脂系チューブを挿入するとともにチューブ内にロール芯体を挿入し、次いでチューブとロール芯体との間にゴムを注入充填した後硬化させることを特徴としている。この第2の方法においても好ましくは上記と同様のチューブ内周面処理手段が採用される。

【0016】本発明に係るフッ素樹脂系チューブは、熱溶融性フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性にも優れており、ロールの表面材として好適に用いられ、搬送性に優れている。

【0017】また本発明に係るフッ素樹脂系ロールは、上記のようなフッ素樹脂系チューブにて表面が被覆され搬送性に優れており、特に、複写機用定着ローラ、食品工業で使用されるローラ（例：パン生地の圧延・搬送用ローラ）、プラスチックの圧延・成形・搬送用ローラ等に好適に使用される。

【0018】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るフッ素樹脂系成形体、ロール並びにこれらの製造方法について具体的に説明する。

【0019】【フッ素樹脂系成形体およびびロール】本発明に係るフッ素樹脂系成形体は、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含有し、該フッ素ゴム系エラストマーが、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1~60重量%の量で存在しているフッ素樹脂系組成物からなっている。このような成形体としては、フィルム、シート、チューブ等各種形状のものを挙げることができ、その形状は特に限定されない。

【0020】本発明に係るフッ素樹脂系ロールは、芯材の外周面に、ゴム層と上記フッ素樹脂系チューブよりなる表面層（フッ素樹脂系表面層）とがこの順序で断面同心円状に積層されている。

【0021】以下このようなフッ素樹脂系チューブ等のフッ素樹脂系成形体あるいはフッ素樹脂系ロールの表面層を形成する際に用いられる熱溶融性フッ素樹脂並びにフッ素ゴム系エラストマーについて説明する。

熱溶融性フッ素樹脂

熱溶融性フッ素樹脂としては、従来より公知のものを用いることができ、具体的には、例えば、FEP（四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂）、PFA（四フッ化エチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂）、ETFE（四フッ化エチレン-エチ

レン共重合樹脂）、PVDF（フッ化ビニリデン樹脂）、E-CTFE（三フッ化塩化エチレン-エチレン共重合樹脂）、CTFE、PVF（ポリフッ化ビニル）等を挙げることができ、好ましくはPFAが用いられる。

【0022】このPFAとしては、四フッ化エチレン(i)とバーフルオロアルキルビニルエーテル(ii)との共重合比((i):(ii)モル比)が、99.6~96.0~0.4~4.0であり、その分子量が1~10³~1~10⁴程度のものが好ましく用いられ、例えば、三井デュポン・フロロケミカル社よりテフロン（350-J）なる商品名で発売されているものが挙げられる。

【0023】【フッ素ゴム系エラストマー】フッ素ゴム系エラストマーとしては、非熱可塑性のエラストマーと熱可塑性エラストマー（架橋可能なものも含む）が挙げられ、好ましくはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーが用いられる。

【0024】非熱可塑タイプのエラストマー（フッ素ゴム）としては、例えば、フッ化ビニリデン系ゴム、フルオロシリコーン系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、フルオロホスファゼン系ゴム、テトラフルオロエチレン-バーフルオロビニルエーテル系ゴムなどが挙げられる。

【0025】フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは、室温付近の温度では、加硫してゴム弾性を示し、加熱により塑性流動を示し、エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントとを含み、これらの内で、少なくとも一方が、含フッ素ポリマー鎖セグメントのものである。

【0026】このようなフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの内では、エラストマー性ポリマー鎖セグメント(i)と非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(ii)との比率は、重量比((i):(ii))で40~95:60~5、望ましくは70~90:30~10（但し、(i)+(ii)=100重量部とする）であることが好ましい。

【0027】このフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの具体的構造は、上記のエラストマー性ポリマー鎖セグメント(i)と非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(ii)とからなる連鎖と、この連鎖の一端に存在するヨウ素原子と、該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基とからなっている。

【0028】エラストマー性ポリマー鎖セグメント(i)は、(1):フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンまたはベンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン（モル比40~90:5~50, 0~35）の共重合体、あるいは(2):バーフルオロアルキルビニルエーテル/テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン（モル比1.5~7.5:0~8.5:0~8.5）の共重合体であって、分子量は、30,000(3万)~1,200,000(120万)である。

【0029】また非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(ii)は、(3)：フッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン(モル比0~100/0~100)の共重合体、あるいは(4)：エチレン・テトラフルオロエチレン(1)・キサフルオロ・プロピレン(3,3,3-トリフルオロ・プロピレン(1,2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロ・プロピレン)1またはバーフルオロアルキルビニルエーテル(モル比40~60/60~40/0~30)の共重合体であって、分子量は3,000~400,000(40万)である。但し、各共重合体における各成分のモル数の総和は何れも100モルとする。このようなフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの内では、上記(1)のエラストマー性ポリマー鎖セグメントと、(4)の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントとからなるものが好ましく用いられる。

【0030】このようなフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーに関する詳細は、特開昭53-3495号公報、特公平6-53823号公報に記載されており、このようなエラストマーとしては、例えば、ダイキン工業(株)よりダイエルなる商品名で発売されているものが挙げられる。

【0031】また、本発明においては、フッ素ゴム系非熱可塑性エラストマーとして、特開昭56-166251号公報に記載のものを用いることができ、具体的には、テトラフルオロエチレンとバーフルオロメチル・バーフルオロビニルエーテル内の何れか1種または2種と、バーフルオロ(1-シアノブチルビニルエーテル)、バーフルオロ(1-カーボメトキシブチルビニルエーテル)、バーフルオロ(2-フェノキシブロピルビニルエーテル)、バーフルオロ(3-フェノキンブロピルビニルエーテル)、バーフルオロ(6-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)の内の何れか1種または2種以上とからなっているものを用いることができる。

【0032】このフッ素ゴム系非熱可塑性エラストマーの内では、好ましくは、テトラフルオロエチレンとバーフルオロメチル・バーフルオロビニルエーテルとからなる部位と、バーフルオロ(2-フェノキンブロピルビニルエーテル)からなる部位(硬化部位、あるいは架橋サイト)とからなっているものを用いることができる。

【0033】このようなフッ素ゴム系非熱可塑性エラストマーとしては、上記テトラフルオロエチレン(a)とバーフルオロメチル・バーフルオロビニルエーテル(b)と硬化部位(c)とが、モル比((a)/(b)/(c))で、53~79,8,20~45,0,2~2(但し合計を100モルとする)であるものが望ましい。

【0034】本発明に係るフッ素樹脂系チューブを形成する際には、フッ素樹脂系組成物として、フッ素ゴム系エラストマーは、上記熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとの合計100重量%中に、1~60重

量%、好ましくは5~30重量%の量で存在しているものを用いることが望ましい。

【0035】なお、本明細書において、熱溶融性フッ素樹脂と、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとの区別は、例えば、ASTM D 883 (1985) の定義によることができる。

【0036】次に、上記のような本発明に係るフッ素樹脂系成形体の内で、特に、チューブ状のものに、ひいて詳細に説明するが、他の形状の成形体、例えばフィルム、

10 ノード等の成形体に、ひいてもこれに準じて製造しうる。

【フッ素樹脂系チューブの製造】このような熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含有するフッ素樹脂系組成物からフッ素樹脂系チューブを製造するには、常法に従えばよく、例えば、この熱溶融性フッ素樹脂(例：PFA)とフッ素ゴム系エラストマー(例：フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー[エラストマー性ポリマー鎖セグメント(i)が、(4)フッ化ビニリデン(4)・ヘキサフルオロ・プロピレン(4)・テトラフルオロエチレンとからなり、そのモル比((4)/(4)/(4))が40~90

20 /5~50/0~35(合計100モル)であり、分子量が30,000(3万)~1,200,000(120万)であり、非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(ii)が、(4)エチレン(4)・テトラフルオロエチレン(4)・ヘキサフルオロ・プロピレンからなり、そのモル比

((4)/(4)/(4))が40~60/60~40/0~30(合計100モル)であり、分子量が3,000~400,000(40万)であり、両セグメントの重量比((i)/(ii))が40~95/60~5(合計100重量部)であるもの]とを、両者(熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマー)の融点以上から分解温度以下の温度、例えば320~390℃、好ましくは360~390℃の温度で、10~30分間程度混練して、内径1.0~10.0cmφ、肉厚30~200μm程度のチューブ状に押出せばよい。この際、押出成形機等を用いることができる。

【0037】このようにして得られたフッ素樹脂系チューブは、ロール被覆材などにそのまま用いることができるが、必要により該チューブを電離性放射線処理してもよく、このような電離性放射線処理法としては、例え

30 ば、特公平6-53823号公報に示されているように、酸素またはオゾンあるいはこれらの混合ガスが例えば、1.5容量%以下となるような雰囲気下で1~50Mradの電離性放射線(例：X線、γ線、電子線、陽子線、重陽子線、α線、β線)を該チューブに照射してフッ素ゴム系エラストマーを架橋硬化する方法が挙げられる。また、フッ素樹脂系組成物には、熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマー(フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーまたはフッ素ゴム系非熱可塑性エラストマー)の他に、必要により架橋剤(例：硫黄、ポリオール、バーオキサイド等の加硫剤)、充填剤、架橋助剤、

補強剤、可塑剤、加工助剤、老化防止剤、スコーチ防止剤などのゴム薬品あるいは充填剤などが含まれていてもよく、このようなフッ素樹脂系組成物を常法に従い、加硫（フッ素ゴム系エラストマーの加硫（架橋））を行ってよい。

ゴム薬品等

本発明では上記フッ素樹脂系組成物には、上述したように、必要により架橋剤、共架橋剤、架橋助剤、補強剤、加工助剤、老化防止剤、スコーチ防止剤等のゴム薬品、充填材などが含有される。

【0038】本発明で用いられる上記架橋剤としては、硫黄系架橋剤、過酸化物系架橋剤、共架橋剤など通常ゴムに使用される架橋剤が挙げられる。これらは、単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0039】硫黄系架橋剤としては、具体的には粉未硫黄、尤降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄、塩化硫黄などを挙げることができる。過酸化物系架橋剤としては、具体的に、1,3-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、tert-ブチルヒトロパーオキント、1,4-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2,5-ジメチル-ヘキサン-2,5-ジヒトロパーオキンド、シクミルパーオキンド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキント、2,5-ジメチル-2,5-tert-ブチルパーオキシ-3,1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）シクロドデカン、2,2-ビス（tert-ブチルパーオキシ）オクタン、1,1-ビス（tert-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルパーオキシ）パレレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、過酸化亜鉛などが挙げられる。

【0040】共架橋剤としては、具体的にトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、シングメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ダイマー-2,4-トルエンジイソシアネート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンデートなどを挙げることができる。

【0041】このような架橋剤は、フッ素樹脂系組成物100重量部に対して、通常、0.1～10重量部、好ましくは0.3～8重量部の量で用いられる。混練に際しては、架橋剤とともに、本発明の目的を損なわない範囲で、下記のようなゴム薬品を添加してもよい。

【0042】このようなゴム薬品としては、上記架橋剤の他に、架橋助剤、補強剤、可塑剤、加工助剤、老化防止剤、スコーチ防止剤などを挙げることができる。架橋助剤としては、グアニン系化合物、スルフェンアミド系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバメート系化

合物、アルデヒドアミン系化合物、チオ尿素系化合物、キサンテート系化合物などを挙げることができる。

【0043】このような架橋助剤は、フッ素樹脂系組成物100重量部に対して、通常、0.5～10重量部の量で用いることができる。またこれらの架橋助剤は、架橋剤として用いることもできる。

【0044】ゴム補強剤は充填剤としての機能も果たすが、このようなゴム補強剤（充填剤）としては、カーボンブラック、シリカ、クレー、ケイ酸塩、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸などを挙げることができる。

【0045】ゴム補強剤（充填剤）は、フッ素樹脂系組成物100重量部に対して、通常、5～150重量部の量で用いることができる。可塑剤としては、プロセス油、DOP（ジオクチルフタレート）、DOS（ジオクチルセバケート）、植物油、ファクチスなどを挙げることができる。

【0046】このような可塑剤は、フッ素樹脂系組成物100重量部に対して、通常、5～50重量部の量で用いることができる。加工助剤としては、酸化亜鉛、ステアリン酸、ポリエチレンジリコールなどを挙げることができる。

【0047】加工助剤は、フッ素樹脂系組成物100重量部に対して、通常、0.5～6重量部の量で用いることができる。老化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、2-メルカプトベンゾイミダゾール、特殊ワックスなどを挙げることができる。

【0048】老化防止剤は、フッ素樹脂系組成物100重量部に対して、通常、0.5～3重量部の量で用いることができる。本発明で用いられるフッ素樹脂系組成物は、上記のような成分の外に、必要に応じて二硫化モリブデン、導電性カーボンを含有してもよい。

【フッ素樹脂系ロールの製造】また、このようなフッ素樹脂系チューブを用いて、芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層された本発明に係るフッ素樹脂系ロールを製造するには、芯材の表面にシリコーンゴム、フッ素ゴム等からなるゴム層を形成した後、このゴム層の表面に接着剤層を設け、次いで、この接着剤層の表面を、上記フッ素樹脂系チューブにて被覆すればよい。

【0049】詳説すると、まず、金属等からなる芯材の表面に、例えば、シリコーンゴム層を形成するには、金型内中央部にアルミ製の芯金（芯材）をセットし、その芯金外周面を被覆するように芯金の周りに加硫剤や充填剤などを配合したシリコン系の生ゴムを配置し加熱加圧して、芯金の外周面に加硫シリコーンゴム層を形成する。次いで、このシリコーンゴム層外周面に接着層を形成する。次いで、上記接着層表面はフッ素樹脂チューブ

にて被覆され、所望のフッ素樹脂系ロールが得られる。この際用いられるフッ素樹脂系チューブの内周面は、NH₄Na液等を用いて表面処理されていることが好ましい。

【0050】このようにフッ素樹脂系チューブの内周面のみの表面処理を行うには、従来より公知の方法を適宜採用することができ、例えは、予め外表面がマスキングされたフッ素樹脂系チューブ内に、上記表面処理液を流下させる方法、あるいは、このように外表面がマスキングされたフッ素樹脂系チューブを上記表面処理液に浸漬させる方法、本願出願人の特許出願に係る特開平5-59195号公報（特願平3-172041号）に記載の方法などを利用すればよい。

【0051】この特開平5-59195号公報記載の方法では、一对のピンチロール、ピンチボード等で挟持することにより閉塞部を設けたフッ素樹脂系チューブに、チューブの開口端から表面処理液を注入して閉塞部より上部の位置に該表面処理液を貯留させ、該チューブの長手方向に対するこの閉塞部の相対的位置を移動させることにより、フッ素樹脂系チューブ内周面と表面処理液との接触部位を移動させて、フッ素樹脂系チューブの内周面のみを処理することができる。なお、上記のように該チューブの長手方向に対するこの閉塞部の相対的位置を移動させるには、例えはチューブを固定しておき、閉塞部をチューブに沿って上下方向に移動させるか、あるいは、閉塞部を固定しておき、チューブを上下方向に移動させればよい。

【0052】上記表面処理液としては、例えは「ナトリウム・液体アンモニア溶液法」で用いられる、ナトリウム等のアルカリ金属の液体アンモニア溶液(a)、「テトラエッチ法」で用いられる、アルカリ金属の電子供与型錯体（例：媒体のナフタレンにナトリウムを分散させる比較的融点の高いナトリウム分散体）溶液(b)等を挙げることができ、好ましくは均一かつ効率的な表面処理（接着処理）効果に優れたアルカリ金属の液体アンモニア溶液(a)が用いられる。なお、チューブの表面（内周面）処理は、上記のような薬液処理法以外に、紫外線(UV)、レーザー、プラズマなどのエネルギー線照射によっても行うことができる。

【0053】また、本発明においては、芯材の外周面にゴム層とフッ素樹脂系表面層とがこの順序で断面同心円状に積層されたフッ素樹脂系ロールを製造するに際して、下記のような方法を採用してもよい。

【0054】すなわち、円柱状空間を有する金型に、金型内径よりやや小さい径を有するチューブであって、該チューブ内面には表面接着処理が施されており、上記と同様のフッ素樹脂系組成物からなるチューブを挿入するとともにチューブ内にロール芯体を挿入し、次いでチューブとロール芯体との間にゴムを注入充填した後硬化させてもよい（同時加硫接着）。この方法においても好ま

しくは上記と同様のチューブ内周面処理手段が採用される。また、チューブ内周面とロール芯体外周面の何れか一方または両方には、前述したような接着剤層が形成されても良い。

【0055】このようにして得られたフッ素樹脂系ロールは、その表面層が上記のような量で熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含んでなっているため、熱溶融性フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性

10 にも優れており、ロールとして紙等の搬送用に好適に用いられる。このような本発明に係るフッ素樹脂系ロールは、複写機の定着用ローラ、食品工業（例：製パン業）で使用される原料あるいは加工物の圧延・成形・搬送用ローラの他、プラスチックの圧延・成形・搬送用ローラ等として各種用途に使用できる。

【0056】

【発明の効果】本発明に係るフッ素樹脂系チューブ等の成形体は、上記のような量で熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含んでなっているため、熱溶融性フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性にも優れており、ロールの表面材として好適に用いられる。

【0057】本発明に係るフッ素樹脂系ロールは、その表面層が上記のような量で熱溶融性フッ素樹脂とフッ素ゴム系エラストマーとを含むフッ素樹脂系組成物よりなっているため、熱溶融性フッ素樹脂本来の特性である非粘着性、耐熱性、耐摩耗性、特に非粘着性を保持しつつ、摩擦特性にも優れており、ロールとして紙等の搬送用に好適に用いられる。

【0058】

【実施例】以下、本発明について実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、かかる実施例により何ら制限されるものではない。なお、表中、各成分量は、「重量部」表示である。以下の実施例、比較例で用いた試料の物性値等は以下のとおり。

(1) PFA物性値：PFA中の四フッ化エチレン(i)とバーフルオロアルキルビニルエーテル(ii)との共重合比((i)/(ii)モル比) = 9.9. 6 ~ 9.6. 0. 10. 4 ~ 4. 0. 分子量 1. 10⁵ ~ 1. 10⁶. 三井デュポンフロケミカル社製、商品名：テフロン 350-J。

(2) フッ素ゴム系エラストマー物性値：エラストマー性ポリマー鎖セグメント(i)が、(i)フッ化ビニリデン/(i)ヘキサフルオロプロピレン/(i)テトラフルオロエチレンからなり、そのモル比 ((i)/(i)/(i)) が 4.0 ~ 9.0 / 5 ~ 50 / 0 ~ 3.5 (合計 100 モル) であり、分子量が 3 万 ~ 120 万であり、非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(ii)が、(i)エチレン/(i)テトラフルオロエチレン/(i)ヘキサフルオロプロピレンからなり、そのモル比 ((i)/(i)/(i)) が 4.0 ~ 6.0 / 6.0 ~ 4.0 / 0 ~ 3.0 (合計 100 モル) であり、分子量が 3 万 ~

40万であり、両セグメントの重量比 ((i)/(ii)) が4.0~9.5/6.0~5 (合計100重量部) のもの、ダイキン工業社製、商品名 ダイエルサーモプラスチックT530。

【0059】

【実施例1~3、比較例1】

(i) フッ素樹脂系チューブの製造

PFA (三井デュポンフロロケミカル社製、テフロン350-J) とフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (ダイキン工業社製、ダイエルサーモプラスチックT530) とを、表1に示すように、得られる組成物中における該フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー量が各々5重量% (実施例1) 、10重量% (実施例2) 、20重量% (実施例3) 、0重量% (比較例1) となるような量で配合してポールミルタイプの攪拌機またはロッキングミキサーにて30分間混練りして均一に混合した後、押出成形機に投入して、成形温度380°Cにて肉厚50μmの薄肉チューブを押し出した。

【0060】次いで、この薄肉チューブの内周面に、NH₃-Na液にて表面処理を施した。すなわち、一对のピンチロールで挟持することにより閉塞部を設けたチューブに、表面処理液 (NH₃-Na液: 液体アンモニア1リットル中に0.3~20.0gのナトリウムが溶解されてなる溶液) を注入して、閉塞部より上部にこの表面処理液を貯留させ、該チューブと相対的に閉塞部を下方に20m/分の速度で移動させることにより、チューブ内周面のみを処理した。

【0061】物性値を表1に示す。

(ii) フッ素樹脂系ロールの製造

*

* この薄肉チューブを定着ロールのカバーとして使用したフッ素樹脂系ロールを以下のように製造した。

【0062】すなわち、芯金の外周面にシリコーンゴム層が形成されたロールの外周面を、接着剤を介して上記薄肉チューブにて一体に被覆し、フッ素樹脂系定着ロールを製造した。詳説すると、金型内中央部に、アルミ製の芯金 (炭素鋼、径10mmΦ×長さ25cm) をセットし、この芯金の外周面を被覆するように芯金の周囲に、加硫剤や充填剤などが配合されたシリコーン系ゴムを配置し、加熱 (170°C×30分間) ・加圧 (100kgf/cm²) して芯金の外周面に同心円状 (等肉厚) の加硫シリコーンゴム層を形成した。

【0063】次いで、このシリコーンゴム層の外周面にシリコーン系プライマーを塗布して接着層を形成した。次いで、この接着層表面を内周面処理された上記薄肉チューブで被覆して、フッ素樹脂系ロールを製造した。

【0064】なお、下記表中の各測定法は以下の通り。

(*1) 接触角 (θ°) : 協和界面科学(株)製、接触角計CA-A型を使用、液滴法、: 純水、25°C。

【0065】(*2) 摩擦係数: JIS K 7125に準拠。但し摩擦速度600mm/分、摩擦力1600gf (44gf/cm²) 。

【0066】(*3) 破断強度 (kgf/mm²) 、伸び (%): JIS K 6897に準拠。マイクロダンベル使用、引張速度: 200mm/分、チャック間距離: 20mm。

【0067】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
組成割合 (重量%)	PFA	95	90	80	100
	T 530	5	10	20	0
(*1) 接触角 (θ°)	NH ₃ -Na処理前	105	106	109	105
	NH ₃ -Na処理後	31	43	52	68
(*2) 摩擦係数	動摩擦係数	0.25	0.26	0.32	0.23
	静摩擦係数	0.29	0.30	0.34	0.28
(*3) 破断強度 (kgf/mm ²)	25°C (M.D.)	2.4	2.3	2.4	2.8
	25°C (C.D.)	2.2	2.3	2.4	2.8
	150°C (M.D.)	1.7	1.6	1.7	1.6
	150°C (C.D.)	1.2	1.0	1.1	1.7
(*3) 伸び (%)	25°C (M.D.)	160	170	160	290
	25°C (C.D.)	330	390	420	340
	150°C (M.D.)	250	290	220	350
	150°C (C.D.)	410	340	270	440

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/00	304		C 08 J 7/00	304
C 08 L 27/12	LGB		C 08 L 27/12	LGB
27/18	LGB		27/18	LGB
// B 29 K 27:12				
83:00				
B 29 L 31:32				

(72)発明者 高橋新二
神奈川県厚木市棚沢232-1 日本バルカ
一工業株式会社内

* (72)発明者 左村義隆
大阪府八尾市安中町五丁目5番5号 日本
バルカ一工業株式会社内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06088001 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 03 . 94**

(51) Int. Cl

**C08L 27/24
C08K 5/14
C08L 27/12
C08L 27/16**

(21) Application number: **04239412**

(71) Applicant: **DAIKIN IND LTD**

(22) Date of filing: **08 . 09 . 92**

(72) Inventor: **SHIRAI YOSHIHIRO
MORIKAWA TATSUYA**

(54) **COMPOSITION FOR FLUORORUBBER
VULCANIZATION AND VULCANIZED
FLUORORUBBER**

CONSTITUTION: The composition comprises iodine-containing fluororubber, 0.5-100 pts.wt., per 100 pts.wt. iodine-containing fluororubber, vinylidene fluoride resin and 0-100 pts.wt., per 100 pts.wt. vinylidene fluoride resin, thermoplastic fluororubber.

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the processability in rolling during the mastication or kneading of an iodine-containing fluororubber.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio